

JP08-213008A

published on August 20, 1996

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-213008

(43) 公開日 平成8年(1996)8月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/48				
4/02	D			
4/04	A			
4/66	A			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-300335

(22) 出願日 平成7年(1995)11月17日

(31) 優先権主張番号 特願平6-298135

(32) 優先日 平6(1994)12月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 川上 総一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

(72) 発明者 三品 伸也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

(72) 発明者 小林 直哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福森 久夫

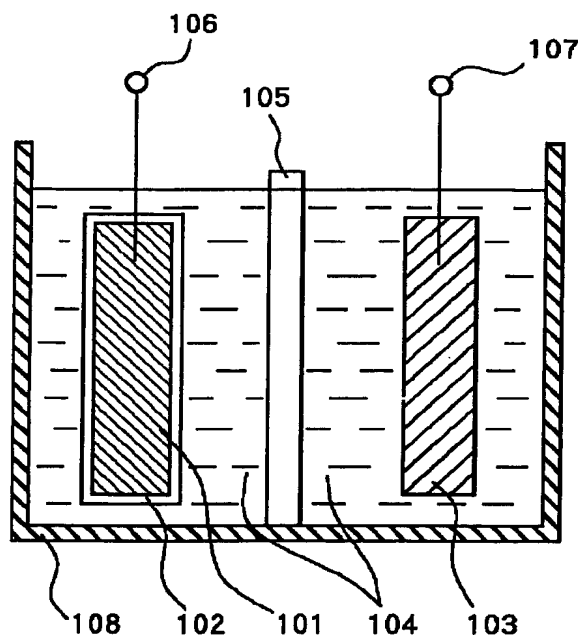
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及びその負極の作製方法

(57) 【要約】

【課題】 サイクル寿命が長く、かつ、エネルギー密度の高いリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明のリチウム二次電池は、少なくとも負極、セパレータ、正極、電解質、電池ハウジングを有し、前記負極の表面は、リチウムとの標準電極電位差又は起電力が1.5ボルト以下で、リチウムイオンが挿入脱離できる金属酸化物を含有する膜で被覆されていることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも負極、セパレータ、正極、電解質を有し、

前記負極は、リチウムとの標準電極電位差又は起電力が1.5ボルト以下で、リチウムイオンが挿入脱離できる金属酸化物を含有する膜で被覆されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記金属酸化物は、タングステン、モリブデン、チタン、バナジウム、ニオブ、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、クロムのうち少なくとも一種の元素を含有する請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記金属酸化物とリチウムとの標準電極電位差又は起電力が1.0ボルト以下である請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記金属酸化物を含有する膜は、非晶質である請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記金属酸化物を含有する膜は、ポリ酸溶液を原料として形成されている請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 前記金属酸化物を含有する膜は、過酸化ポリ酸溶液を原料として形成されている請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 前記金属酸化物が、充電時にリチウム元素を含有している請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 前記金属酸化物を含有する膜は、有機高分子材料との複合膜である請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 前記有機高分子材料は、フッ素樹脂である請求項8に記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 前記有機高分子材料は、無機金属元素を含む高分子膜である請求項8に記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 前記金属酸化物を含有する膜は、エッチング処理された表面を被覆している請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 前記金属酸化物を含有する膜の表面が、有機高分子膜で被覆されている請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 前記有機高分子膜は、電解液に溶解せず、充放電反応で分解することなく安定で、リチウムイオンを透過可能である請求項12に記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 前記負極を被覆している金属酸化物からなる被膜もしくは被界面に、充電時、リチウムが粒状に析出する請求項1乃至請求項13に記載のリチウム二次電池。

【請求項15】 リチウム電池の負極を構成する負極基体の表面にポリ酸溶液を付与して金属酸化物を形成することを特徴とするリチウム二次電池の負極の作製方法。

【請求項16】 リチウム電池の負極を構成する負極基

体の表面に過酸化ポリ酸溶液を付与して金属酸化物を形成することを特徴とするリチウム二次電池の負極の作製方法。

【請求項17】 前記負極基体は導電体を有する請求項15又は16に記載のリチウム二次電池の負極の作製方法。

【請求項18】 前記負極基体は導電体と負極活物質を有する請求項15又は16に記載のリチウム二次電池の負極の作製方法。

【請求項19】 前記負極基体は、アルミニウム、チタン、マグネシウム、銅、ニッケル、鉄、白金、金、炭素、リチウムからなる群から選択された少なくとも一種の元素を有する請求項15又は16に記載のリチウム二次電池の負極の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池及びその負極の作製方法に係り、より詳細には、リチウムを負極に用いるリチウム二次電池において、充放電の繰返しによって発生するリチウムのデンドライトを抑えたリチウム二次電池及びその負極の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、大気中に含まれるCO<sub>2</sub>ガス量が増加しつつあるため、温室効果により地球の温暖化が生じる可能性が指摘されている。火力発電所は化石燃料などを燃焼して得られる熱エネルギーを電気エネルギーに変換している。しかしながら、燃焼にともなってCO<sub>2</sub>ガスが多量に排出されるため、火力発電所を新たに建設することが難しくなっている。そこで、火力発電所等の発電機にて作られた電力の有効利用法として、夜間電力を一般家庭に設置した二次電池に蓄え、蓄えられた電力を電力消費量が多い昼間に使用するという、いわゆるロードレベリングが提案されている。

【0003】また、CO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、炭化水素などを含む大気汚染に係わるといわれる物質を排出しない電気自動車用途として、高エネルギー密度の二次電池の開発が期待されている。

【0004】さらに、ブック型パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、ビデオカメラ及び携帯電話等のポータブル機器の電源用途では、小型・軽量で高性能な二次電池の開発が急務である。

【0005】上記小型・軽量で高性能な二次電池としては、例えば、リチウムイオンを層間化合物に導入したものを正極活物質に、カーボンを負極活物質に用いたロッキングチェアー型リチウムイオン電池の開発が進み、一部実用化されつつある。

【0006】しかし、現状で手にすることのできるリチウムイオン電池では、カーボンを負極活物質としているため、金属リチウムを負極活物質に使用することで高エネルギー密度の電池となるというリチウム電池本来の性

能が活かされていない。

【0007】リチウム金属を負極に用いた容量の大きなリチウム電池は、充放電の繰り返しによって発生し、短絡の主原因になるリチウムのデンドライトの発生を抑えることが難しいという問題も有している。

【0008】リチウムのデンドライトが成長して負極と正極が短絡状態となった場合、電池の持つエネルギーがその短絡部分で短時間に消費されることによって発熱したり、電解液の溶媒が熱によって分解してガスを発生し、電池内部の内圧が高まりシール部を損傷したりして寿命低下を招くことがある。この対策として、リチウムの反応性を抑えるため、負極にリチウム-アルミニウム等からなるリチウム合金を用いる方法も提案されているが、サイクル寿命が実用サイクルに比較して短いため広範囲な実用化には至っていない。

【0009】一方、“JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY 22 (1992) 620-627”には、表面がエッチングされたアルミニウム箔を、負極として用いたリチウム二次電池の報告が掲載されている。しかし、充放電サイクルを実用域まで繰り返した場合、アルミニウム箔が膨張収縮を繰り返して亀裂が入ってしまい、集電性が低下するとともにデンドライトの成長が起こる。したがって、この場合も実用レベルで使用可能なサイクル寿命を有する二次電池は得られていないといえない。

【0010】このように、リチウム二次電池では、エネルギー密度の増大やサイクル寿命の長期化が強く望まれている。すなわち、リチウム金属を負極に用いた容量の大きなリチウム電池の実用化が期待されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、負極活物質がリチウムである二次電池において、エネルギー密度が高く、かつ、サイクル寿命が長い二次電池を提供することを目的とする。

【0012】本発明は、電池性能低下の原因となるようなデンドライトの成長がなく、サイクル寿命の長いリチウムの析出溶解反応を利用した二次電池を提供することを目的とする。

【0013】また、本発明は、充放電サイクルにおけるリチウムの挿入脱離によって生じる膨張収縮、すなわちストレスに対する強度を増加することができ、よりサイクル寿命の長いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0014】更に本発明は、リチウムとの標準電極電位差（起電力）が1.5ボルト以下で、リチウムイオンが挿入脱離（インターカレートとデインターカレート）できる金属酸化物を含有する膜を利用することで、よりサイクル寿命の長いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0015】また、本発明は、リチウムとの標準電極電位差（起電力）が1.0ボルト以下であるリチウムイオ

ンが挿入脱離できる金属酸化物を含有する膜を利用することで、高い電池電圧を安定に保ち、サイクル寿命の長いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0016】加えて本発明は、負極の表面上に非晶質の金属酸化物を容易に形成でき、低コスト化が図れるリチウム二次電池の負極の作製方法を提供することを目的とする。

【0017】また本発明は、負極の表面上に非晶質の金属酸化物を均一、又は実質的に均一に形成でき、充放電特性の安定性が高く、長期信頼性のあるリチウム二次電池の負極の作製方法を提供することを目的とする。

【0018】本発明は、充放電サイクルでのリチウムの挿入脱離による膨張収縮時のストレスに対する強度をより増加することができ、よりサイクル寿命の長いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0019】加えて本発明は、有機溶剤及び酸アルカリに対する耐性が高く、電解液に溶解せず安定であり、はっ水性もあるため水分を吸着しにくいフッ素樹脂を利用して長期間の貯蔵後も安定な性能を発揮するリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0020】また本発明は、充電時に前記負極の金属酸化物から成る被膜中、もしくは被膜界面にリチウムが粒状に析出することによって、負極と正極の短絡が抑制され、サイクル寿命の長い高エネルギー密度のリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0021】更に本発明は、耐薬品性が高く、電解液に安定で、前記金属酸化物及び負極金属との密着性が高い無機金属元素含有高分子を利用して、充放電の繰り返しにも金属酸化物層の剥離が起きにくく、長期信頼性のあるリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0022】また、本発明は、負極表面に設けた金属酸化物膜の密着性を良好にし、剥離強度を増すことができ、長期信頼性のあるリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0023】また、本発明は、少なくとも負極、セパレータ、正極、電解質を有し、前記負極は、リチウムとの標準電極電位差又は起電力が1.5ボルト以下で、リチウムイオンが充電時に挿入し、放電時に脱離できる金属酸化物を含有する膜で被覆されているリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0024】また本発明は、リチウム電池の負極を構成する負極基体の表面にポリ酸溶液を付与して金属酸化物を形成するリチウム二次電池の負極の作製方法を提供することを目的とする。

【0025】更に本発明は、リチウム電池の負極を構成する負極基体の表面に過酸化ポリ酸溶液を付与して金属酸化物を形成する負極の作製方法を提供することを目的とする。

【0026】

【課題を解決するための手段】本発明は、負極表面を、

リチウムとの標準電極電位差又は起電力が 1.5 ボルト以下である金属酸化物を含有する膜であって、リチウムイオンが充電時に挿入し、放電時に脱離できる膜で被覆することを特徴とする。本発明によれば、上記金属酸化物にリチウムとの標準電極電位差又は起電力が 1.0 ボルト以下であるものを使用することによって、電池電圧が安定して高いリチウム二次電池を得ることができる。

【0027】この時、負極を構成する導電体表面をエッチングして荒らした後に前記膜が設けられることは望ましい。また、前記膜がポリ酸溶液又は過酸化ポリ酸溶液を利用して形成されていることは望ましい。

【0028】更に、上記目的は負極を構成する導電体表面にポリ酸溶液を利用して処理することにより、或いは過酸化ポリ酸の溶液を陰極還元処理することにより達成することができる。

【0029】

【発明の実施の形態】上記したような構成又は処理を施したリチウム二次電池においては、電池の起電力を高く維持したままで、充電時に析出する活性な金属リチウムと電解液とは直接接触することがないか、実質的に接触することがない。その結果、性能低下の原因となるデンドライトの成長が抑制可能となる。したがって、サイクル寿命が長い二次電池が実現できる。

【0030】また本発明では、前記金属酸化物を含有する膜を、ポリ酸溶液あるいは過酸化ポリ酸溶液を原料として形成することによって、負極の表面上に非晶質の金属酸化物を容易に形成できるためリチウム二次電池の低コスト化が図れる。

【0031】本発明では、金属酸化物を含有する膜を非晶質にすることによって、充放電サイクルにおけるリチウムの挿入脱離によって生じる膨張収縮、すなわちストレスに対する強度をより増加することができる。また、リチウムイオン自体の浸透も容易になる。

【0032】また、上記負極基体表面を被覆処理する前に負極基体表面をエッチング処理で荒らすことによって、上記負極基体上に設けられる金属酸化物膜の密着性を良好にし、剥離強度を増すことができる。

【0033】さらに、上記負極基体上に設けられる金属酸化物膜を有機高分子材料との複合膜にすることによって、充放電サイクルでのリチウムの挿入脱離による膨張収縮時のストレスに対する強度をより増加することができる。

【0034】またさらに、上記負極基体上に設けられる金属酸化物を含有する膜の上に、電解液に溶解せず充放電反応で分解することなく安定でかつリチウムイオンを透過する有機高分子膜で被覆することによって、さらに充放電サイクル寿命の長いリチウム二次電池を作製することが可能になる。上記有機高分子膜をフッ素樹脂とすることは電解液に対する安定性を増す点でより好ましい。

【0035】なお、本発明の構成のリチウム二次電池において、充電時における負極で、粒状のリチウムが均一又は実質的に二次元的に成長することを確認している。

【0036】以下本発明の実施態様例を、図面を参照しつつ詳細に説明する。

【0037】図 1 及び図 2 は、それぞれ本発明の二次電池の構成を説明するための概略的構成図である。図 1 及び図 2 において、101 は負極基体、102 はリチウムとの標準電極電位差又は起電力が 1.5 ボルト以下で、リチウムイオンが挿入脱離できる非晶質の金属酸化物を含有する皮膜、103 は正極、104 は電解液、105 はセパレータ、106 は負極の出力端子、107 は正極の出力端子、108 は電池ハウジング（電槽）である。

【0038】（負極）本発明における負極としては、例えば、導電体又は負極活物質と導電体から構成された電極の表面上に、金属酸化物を含有する膜が被覆されてものが挙げられる。この金属酸化物は、リチウムとの標準電極電位差又は起電力が 1.5 ボルト以下、より好ましくは 1.0 ボルト以下で、リチウムイオンが挿入脱離

（インターカレートとデインターカレート）できる。前記金属酸化物としては、タングステン、モリブデン、チタン、バナジウム、ニオブ、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、クロムのうち少なくとも一種の元素を含有するものが好適な元素として挙げられる。上記金属酸化物のうち、タングステン、モリブデン元素を含有するものは、リチウム挿入時にリチウムとの標準電極電位差が 1.0 ボルト以下を示すため、本発明の負極の被覆に使用すれば、電池電圧が安定で高いものが得られる。

【0039】金属酸化物を含有する膜の被覆方法としては、非晶質の金属酸化物を含有する溶液を用いる場合、例えば、スクリーン印刷法、コーター塗布法、スプレーコーティング法、スピニング法、及びディップコーティング法が挙げられる。

【0040】金属酸化物を原料として用いる場合には、例えば、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法、及びクラスターイオン蒸着法の利用が可能である。

【0041】また、金属酸化物を構成する金属元素を含有する液体及びガス状原料を用いる場合には、例えば、熱 CVD 法、プラズマ CVD 法などが好適に採用できる。

【0042】特に、上記金属酸化物を含有する膜の被覆方法としては、形成方法が容易で、形成装置が安価であることから、金属酸化物を含有する溶液を塗布する場合に説明した各種塗布方法がより好ましい。この方法によれば、金属酸化物を含有する膜の機械強度を増すための複合化も容易である。また、上記金属酸化物を含有する膜を被覆する場合の温度、すなわち、調製温度としては、350℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましい。

【0043】上記金属酸化物を含有する溶液としては、

例えば、ポリ酸溶液あるいは過酸化ポリ酸溶液が好適な原料として使用できる。ポリ酸は周期表V族金属(V, Nb, Ta)および第VI族金属(Cr, Mo, W)の酸化物が水化して、酸分子が縮合して多数の無水酸分子を含む酸が生成されたものをいう。過酸化ポリ酸は、ポリ酸の酸素の一部が過酸化基(O-O)で置換されたものをいう。例えば、ポリタングステン酸は、 $WO_3 \cdot y \cdot H_2O$ の一般式で示され、過酸化ポリタングステン酸は $2WO_3 \cdot H_2O_2 \cdot nH_2O$ で示される。例えば、非晶質の酸化タングステン膜を形成するためには過酸化ポリタングステン酸溶液が用いられる。過酸化ポリタングステン酸溶液は、例えば、金属タングステン又は炭化タングステンと過酸化水素水との反応によって調製できる。

【0044】ポリタングステン酸は、タングステン酸ナトリウムなどの水溶液のアルカリ金属イオンの水素イオンとの交換で得られる。

【0045】上記金属酸化物膜は有機高分子材料と複合化して、機械的強度を上げることもできる。上記金属酸化物膜の複合化は、金属酸化物を含有する溶液に有機高分子を混合した液を使用して、塗布等の方法で皮膜を形成することによって簡単に実施できる。さらに、金属酸化物と有機高分子の複合化を強固なものにするために、有機金属化合物を添加することも望ましい。形成した金属酸化物-有機高分子の複合化膜は、電解液に溶解せず、充放電にも安定である必要がある。そのためには、皮膜形成原料に混合する有機高分子が電解液に溶解せず充放電にも安定である材料か、皮膜形成時に有機高分子が十分架橋していることが必要である。上記電解液に溶解せず、充放電にも安定な有機高分子としては、例えば、無機金属元素を含む高分子やフッ素樹脂、又はポリオレフィンが好ましい材料である。

【0046】金属酸化物を有する膜の膜厚は求められる電池の特性によって適宜決められ得るものであるが、被覆性や電流の流れ易さなどを考慮すると、好ましくは50nm以上30μm以下、より好ましくは100nm以上20μm以下、更に好ましくは100nm以上10μm以下とされる。

【0047】また、金属酸化物を有する膜は図2に示されるように、少なくとも正極と対向する側の負極の表面に形成されていることが望ましい。

【0048】負極基体を構成する導電体又は負極活物質と導電体としては、例えば、アルミニウム、チタン、マグネシウム、銅、ニッケル、鉄、白金、金、炭素、リチウムのうち少なくとも一種の元素を含有するものが挙げられる。上記導電体の形状としては、例えば、板状、箔状、スポンジ状、パンチングメタル、エキスパンドメタル、メッシュ状、織物状、粉末状、フレーク状、繊維状等、いずれの形状も採用できる。特に、粉末状、フレーク状、繊維状等、そのままでは電極形状を保持できな

いものは、無機ガラスや有機樹脂の結着剤を添加して成形したものを使用する。

【0049】また、上記結着剤の他に、集電性を向上させるために導電補助剤を添加してもよい。結着剤としては、電解液に安定なものが好ましく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー等が挙げられる。導電補助剤としては、例えば、カーボンブラック(ケッチェンブラック、アセチレンブラック等)のようなカーボン粉、あるいはカーボン繊維が使用できる。もちろん、粉末状、フレーク状、繊維状等の導電体を結着剤で、板状、箔状、スポンジ状、パンチングメタル、エキスパンドメタル、メッシュ状、織物状の導電体に塗布結着させて、負極を形成しても構わない。塗布方法としては、スクリーン印刷、コーター塗布、スプレー塗布等の方法が採用できる。

【0050】(金属酸化物皮膜形成前のエッチング)本発明において、金属酸化物皮膜形成前の負極基体のエッチングとしては、負極基体の表面上に金属酸化物を含有する皮膜を形成する前に、負極基体の表面上をエッチング等の方法により粗面化する処理が挙げられる。その結果、金属酸化物を含有する皮膜の密着性が向上し、負極の耐久性が高まる。このエッチング処理は負極の比表面積を高めて、実質的な電流密度を下げる効果もある。

【0051】エッチング方法としては、例えば、化学エッチング、電気化学エッチング、プラズマエッチング等の手法が採用できる。

【0052】化学エッチングとは、酸又はアルカリと反応させて、エッチングするものであり、具体的なエッチング液としては、以下のようなものがある。

【0053】負極基体を構成する導電体がアルミニウムである場合、例えば、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、フッ酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、及びこれらの混合溶液等が好適に用いられる。負極を構成する導電体がニッケルの場合、例えば、硝酸等の希酸が好適に用いられる。負極を構成する導電体が銅の場合、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸等の有機酸、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アンモニア水等が好適に使用できる。負極を構成する導電体がチタンの場合、例えば、フッ酸、リン酸等が好適に使用できる。

【0054】電気化学エッチングとは、電解液中で対極間に電界を印加して、電気化学的に金属イオンとして溶出させるものであり、具体的な電解液としては、以下のようなものがある。

【0055】負極を構成する導電体がアルミニウムの場合、例えば、塩酸、塩化アンモニウム、リン酸、硫酸、クロム酸の混合溶液等が好適に用いられる。負極を構成する導電体が銅の場合、例えば、塩酸、リン酸溶液等が

好適に使用できる。

【0056】プラズマエッチングとはエッチング用のガスをプラズマ化して、反応性のイオンやラジカルを被エッチング材（ここでは負極基体）と反応させてエッチングする方法である。このとき用いるエッチング用のガスとしては、例えば、テトラクロロメタン、テトラフルオロメタン、塩素、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、クロロトリフルオロメタン等が好適に使用できる。

【0057】（負極の表面被覆）本発明においては負極の表面を更に被覆してよい。例えば、電池の負極表面を、リチウムイオンは選択的に透過するが析出するリチウム金属は透過しない絶縁体膜又は半導体膜の皮膜で被覆してもよい。このようにすることで、充電時のデンドライト発生抑制効果をさらに高めることができる。

【0058】負極表面を被覆する材料としては、例えば、リチウムイオンを透過できる細孔又は分子構造を有するものを使用する。リチウムイオンが透過できる分子構造を有するものとしては、例えば、大冠状エーテルの構造、エーテル結合を有する構造等を有する高分子が挙げられる。リチウムイオンが透過できる細孔を作製する方法としては、例えば、皮膜材料の塗液中に電解質塩等の塗膜形成後溶出可能な材料を混合しておく、又は発泡剤若しくは容易に熱分解する材料等を混合しておき、前記電解質塩等の溶出や発泡剤熱分解により細孔を作製する方法が採用できる。

【0059】（正極）本発明における正極は、例えば集電体、正極活物質、導電補助剤、結着剤等から構成することができる。より具体的には、正極活物質、導電補助剤、及び結着剤等を混合したものを、集電体の表面上に成形して作製することができる。

【0060】正極に使用する導電補助剤としては、粉体状又は繊維状のアルミニウム、ニッケル、ステンレススチール、並びにカーボンブラック（例えばケッチェンブラック、アセチレンブラック）等のカーボン粉又はカーボン繊維が好適に使用できる。

【0061】結着剤としては、電解液に安定なものが好ましく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー等が好適な材料として挙げられる。

【0062】集電体は、充放電時の電極反応において効率よく消費する電流を供給する役目、又は発生する電流を集電する役目を担っている。したがって、集電体としては、電導度が高く、かつ電池反応に不活性な材質が好ましく、例えば、ニッケル、チタニウム、アルミニウム、ステンレススチール、白金、パラジウム、金、亜鉛、各種合金、及び上記材料の二種以上の複合金属が好適に挙げられる。また、集電体の形状としては、例えば、板状、箔状、メッシュ状、スポンジ状、繊維状、バ

ンチングメタル、エキスパンドメタル等の形状が好適に採用できる。

【0063】正極活物質としては、遷移金属酸化物や遷移金属硫化物が一般に用いられる。遷移金属酸化物や遷移金属硫化物の遷移金属元素としては、例えば、部分的にd殻あるいはf殻を有する元素であるところの、Sc, Y, ランタノイド、アクチノイド、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Auが挙げられる。特に、第一遷移系列金属であるTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuが好適に用いられる。

【0064】（セパレータ）本発明におけるセパレータは、負極と正極の短絡を防ぐ役割がある。また、電解液を保持する役割を有する場合もある。

【0065】セパレータは、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、かつ、電解液に不溶で安定である必要がある。したがって、セパレータとしては、例えば、ガラス、ポリプロピレン、ポリエチレン、フッ素樹脂、ポリアミドから形成された不織布又はマイクロポア構造を有する材料が好適に用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、又は金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。特に、多層化した構造を有する金属酸化物フィルムを使用した場合には、デンドライトが貫通しにくい、短絡防止に効果がある。難燃材であるフッ素樹脂フィルム、又は不燃材であるガラス、若しくは金属酸化物フィルムを用いた場合には、より安全性を高めることができる。なお、セパレータの厚さは電池設計によって適宜決められるが、一般には数 $\mu\text{m}$ ～数 $\text{mm}$ とするのが好ましい。

【0066】（電解質）本発明における電解質の使用法としては、次の3通りが挙げられる。

- (1) 電解質をそのままの状態で用いる方法。
- (2) 溶媒に溶解した溶液として用いる方法。
- (3) 溶液にポリマー等のゲル化剤を添加することによって、固定化したものとして用いる方法。

【0067】一般的には、溶媒に電解質を溶かした電解液を、多孔性のセパレータに保液させて使用する。

【0068】電解質の導電率は、25℃における値として、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上とする。

【0069】負極活物質がリチウムであるリチウム電池では、以下に示す電解質とその溶媒が、好適に用いられる。

【0070】電解質としては、例えば、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 等の酸、リチウムイオン( $\text{Li}^+$ )とルイス酸イオン( $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BPh}_4^-$  (Ph:フェニル基))からなる塩、およびこれらの混合塩、が挙げられる。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン

ン等の陽イオンとルイス酸イオンからなる塩も使用できる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。

【0071】電解質の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ジメトキシエタン、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキダゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-ブチルシンドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフルル、又はこれらの混合液が使用できる。

【0072】上記溶媒は、例えば、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウム等で脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去と脱水をも行うのがよい。

【0073】電解液の漏洩を防止するために、ゲル化することが好ましい。ゲル化剤としては、電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマーを用いるのが望ましい。このようなポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドが用いられる。

【0074】(電池の形状と構造) 本発明における電池の形状としては、例えば、扁平型、円筒型、直方型、シート型等がある。また、電池の構造としては、例えば、単層式、多層式、スパイラル式等がある。その中でも、スパイラル式円筒型の電池は負極と正極の間にセパレーターをはさんで巻くことによって相対する電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるので好ましい。また、直方体型の電池は二次電池を収納する機器の収納スペースを有効利用することができる。

【0075】以下では、図3及び図4を参照して、電池の形状と構造の一例についてより詳細な説明を行う。図3は単層式扁平型電池の模式的断面図であり、図4はスパイラル式円筒型電池の模式的断面図を表している。

【0076】図3及び図4において200は負極集電体、201は負極活物質層、202は負極、203は正極活物質層、204は正極集電体、205は負極端子(負極キャップ)、206は正極缶、207は電解液を保持したセパレータ、208は正極、209は金属酸化膜、210は絶縁バックリング、311は絶縁板である。

【0077】以下では、図3及び図4に示した電池の組立方法の好適な一例を説明する。

(a) 負極(202)と正極(208)の間に、セパレ

ータ(207)を挟んで正極缶(206)に組み込む。

(b) 電解質を注入した後、負極キャップ(205)と絶縁バックリング(210)を組み立てる。

(c) 上記(b)を、かきめることによって、電池は完成する。

【0078】なお、上述したリチウム電池の材料調製、及び電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空气中、又は乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

【0079】(絶縁バックリング) 本発明における絶縁バックリング(210)の材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムが使用できる。

【0080】絶縁バックリングの封口方法としては、図3及び図4に示した絶縁バックリングのようなガスケットを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付け等の方法が用いることができる。

【0081】また、図4に示した絶縁板の材料としては、例えば、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いることができる。

【0082】(外缶) 本発明における外缶としては、電池の正極缶(206)、及び負極キャップ(205)が挙げられる。外缶の材料としては、十分な剛性、強度及び導電性を有していれば特に限定されるわけではないがステンレススチールは好適に用いることができる。特に、チタンクラッドステンレス板、銅クラッドステンレス板、ニッケルメッキ鋼板等はより好ましい材料として挙げることができる。

【0083】図3及び図4では、正極缶(206)が電池ハウジングを兼ねているため、上記のステンレススチールを用いることは好ましい。ただし、正極缶と電池ハウジングを兼用しない場合には、電池ハウジングの材質としては、ステンレススチール以外にも亜鉛等の金属、ポリプロピレン等のプラスチック、又は金属若しくはガラス繊維とプラスチックの複合材を使用することができる。

【0084】(安全弁) 本発明の電池には、電池の内圧が高まったときの安全策として、安全弁が備えられている。図3及び図4には図示されていないが、安全弁としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボール又は破裂箔等を用いた構造のものを使用することができる。

【0085】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0086】(実施例1) 本例では、図3に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。電解液としては、十分に水分を除去したプロピレンカーボネート(PC)とジメトキシエタン(DME)からなる等量混合溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩を1M(mol/l)溶解したものを使用した。

【0087】以下では、図3を参照して、電池の各構造物の作製手順と、電池の組立について説明する。

#### 【0088】(1) 負極の作製手順

I. アルミニウム箔を、水酸化カリウム水溶液に浸漬してエッチング処理した後、水洗処理、次に乾燥処理を行った。II. 上記Iの工程を終えたアルミニウム箔の表面上に、金属タングステンと過酸化水素水を反応させて調製した過酸化ポリタングステン酸ゾル溶液に、イソプロピルアルコールを添加した溶液をスピナーで塗布した。III. 上記IIの工程を終えたアルミニウム箔を100℃で乾燥した後、さらに、粉体フッ素樹脂塗料（日本油脂製、商品名：スーパーコナック）3wt%を含むキシレン溶液に、上記した電解液を添加した溶液をスピンコートした。IV. 上記IIの工程を終えたアルミニウム箔を170℃で減圧乾燥することによって、フッ素樹脂-非晶質酸化タングステン膜が1.6μm被覆された負極を作製した。

#### 【0089】(2) 正極の作製手順

V. 電解二酸化マンガンを炭酸リチウムを、1:0.4の比率で混合した後、800℃で加熱してリチウム-マンガンの酸化物（正極活性物質）を調製した。VI. 上記Vにおいて調製したリチウム-マンガンの酸化物に、アセチレンブラックの炭素粉3wt%とポリフッ化ビニリデン粉5wt%を混合した後、N-メチルピロリドンを添加してペーストを調製した。VII. 上記VIで得られたペーストを、アルミニウム箔に塗布乾燥して正極を形成した。

#### 【0090】(3) セパレータ

ポリプロピレン不織布で、ポリプロピレンの微孔セパレータをサンドイッチしたものをを用いた。

【0091】以下では、図3を参照して、電池の組立について説明する。

#### (4) 電池の組立

電池の組立は、乾燥アルゴンガス雰囲気で行った。まず、負極と正極の間にセパレータをはさみ、チタンクラッドのステンレス材の正極缶に挿入した。

【0092】続いて上記正極缶に、電解液を注入した。その後、チタンクラッドのステンレス材の負極キャップとフッ素ゴムの絶縁バックリングを用いて密閉して、リチウム二次電池を2個形成した。1個は、電池の性能評価試験に用いた。もう1個は、充電をほどこした後、アルゴンガス雰囲気下で分解し、負極表面のリチウムの析出状態を顕微鏡で観察した。この場合、リチウムは粒状に析出しているのが観察された。

【0093】以下では、作製した電池の性能評価について説明する。性能評価は、充放電サイクル試験において得られる、電池の単位体積あたりのエネルギー密度と、サイクル寿命について行った。その結果を表1に示す。

【0094】なお、サイクル試験の条件は、正極活性物質から計算される電気容量を基準として、0.5C（容

量/時間の0.5倍の電流)の充放電と、30分の休憩時間からなるサイクルを1サイクルとした。このとき、充電のカットオフ電圧は4.5Vとした。電池の充放電装置としては、北斗電工製HJ-106Mを使用した。なお、充放電試験は、充電より開始し、電池の単位体積あたりのエネルギー密度は3回目の放電量とし、サイクル寿命は充電電位が4.5Vに達したサイクル回数とした。

【0095】また、別途(1)のIIで調製した過酸化ポリタングステン酸ゾル溶液を白金板に塗布したものと、リチウム金属膜との起電力を上記電解液四フッ化ホウ酸リチウムPC-DME溶液中で室温下で計測した結果、1.0ボルト以下であった。

【0096】(実施例2)本例では、実施例1における負極の作製方法において、スピナーで塗布する溶液を変えた。

【0097】すなわち、本実施例では、アルミニウム箔を、水酸化カリウム水溶液に浸漬してエッチング処理し、水洗処理、次に乾燥処理を行った後、アルミニウム箔の表面上に、実施例1の調製法にならって金属タングステンと金属モリブデンを原料に過酸化水素水と反応させて調製した過酸化ポリタングステン-モリブデン酸ゾル溶液に、イソプロピルアルコールと更にケン化率80%のポリビニルアルコール、アゾビスイソブチロニトリル、及び四フッ化ホウ酸リチウム塩を添加した溶液をスピナーで塗布した。

【0098】続いて、アルミニウム箔を120℃で減圧乾燥することによって、非晶質酸化タングステン-モリブデン-ポリビニルアルコール複合膜が30μm被覆された負極を作製した。他の点は実施例1と同様とした。

【0099】本実施例のサイクル寿命を表1に示す。実施例1と同様にして充電時の負極表面の観察した結果、リチウムが粒状に析出していることが確認された。また、実施例1と同様にしてリチウムと非晶質酸化タングステン-モリブデンの起電力を計測した結果、1.5ボルト以下であった。

【0100】(実施例3)本例では、負極の作製方法において、ポリ酸化液をスピナー塗布でなく、ディップコーティングを用いた。

#### 【0101】(1) 負極の作製手順

まず、最初にバナジン酸アンモニウム水溶液とタングステン酸リチウム水溶液を、カチオンイオン交換樹脂の中を通すことによってバナジン-タングステン酸を作製した後、40℃に加温・熟成することによってポリバナジン-タングステン酸溶液を調製した。

【0102】アルミニウム箔を、リン酸：硝酸：酢酸：水=15:1:2:5の水溶液に浸漬してエッチング処理した後、水洗処理、次に乾燥処理を行った。

【0103】次に乾燥させたアルミニウム箔を、イソプロピルアルコールを添加したポリバナジン酸溶液に浸漬



し、ディップコーティングした。

【0104】その後、アルミニウム箔を120℃で減圧乾燥することによって、非晶質酸化バナジウム-タングステン膜が膜厚0.4μm被覆された負極を作製した。他の点は実施例1と同様とした。

【0105】本実施例のサイクル寿命を表1に示す。実施例1と同様にして充電時の負極表面を観察した結果、リチウムが粒状に析出していることが確認された。また、実施例1と同様にして、非晶質酸化バナジウム-タングステンのリチウムとの起電力を計測した結果、1.5ボルト以下であった。

【0106】(実施例4)本例では、負極の作製方法において、金属酸化膜をスピナー塗布法などを利用して作製する代わりに、スパッタリング法を用いた例について説明する。

【0107】(1)負極の作製手順

まず、乾燥アルゴンガス雰囲気中で金属リチウム箔を圧着したニッケルメッシュを、スパッタリング装置の成膜室内に導入した後、成膜室内を真空排気した。

【0108】次に、成膜室内にアルゴンガスを導入し、プラズマを生成することによって、金属リチウム箔の表面をドライエッチングした。

【0109】続いて、酸化タングステンをターゲットとしてスパッタリングを行い、金属リチウム箔の表面に非晶質酸化タングステン膜を厚さ50nm被覆して負極を作製した。他の点は実施例1と同様とした。

【0110】本実施例のサイクル寿命を表1に示す。実施例1と同様にして充電時の負極表面を観察した結果、リチウムが粒状に析出していることが確認された。また、実施例1と同様にして、上記非晶質酸化タングステンのリチウムとの起電力を計測した結果、1.0ボルト以下であった。

【0111】(比較例1)本例では、エッチング処理したアルミニウム箔をそのまま負極として使用した以外、すなわち、実施例1における「フッ素樹脂-非晶質酸化タングステン膜の被覆」を実施しなかった以外は実施例1と同様に電池を作製した。

【0112】表1は、実施例1～4と比較例1で作製したリチウム二次電池の性能評価について纏めたものである。ただし、サイクル寿命と電池の単位重量当たりのエネルギー密度に関する実施例1～4の評価結果は、比較例1のそれぞれの値を1として規格化して記載した。

【0113】

【表1】

	エネルギー密度	サイクル寿命
実施例1	1.07	3.3
実施例2	1.07	3.1
実施例3	1.00	3.0
実施例4	1.36	2.3

【0114】表1からわかるように、実施例1～4に示されるように、金属酸化膜を表面に形成した負極を有するリチウム二次電池を採用することによって、サイクル寿命を大幅に改善できる。

【0115】また、ここで得られたサイクル寿命は、市販されているカーボン負極を有するリチウム二次電池と同等レベルであることが別途確認できた。エネルギー密度に関しては、比較例1のリチウム二次電池であっても、従来市販されているカーボン負極を有するリチウム二次電池より、50%以上優れていた。

【0116】よって、上記実施例1～4のリチウム二次電池は、市販されているカーボン負極を有するリチウム二次電池より優れた電池特性を有しているといえる。

【0117】(実施例5)本例では、実施例3で作製した「非晶質酸化バナジウム-タングステン膜が被覆された負極」を400℃で熱処理して、負極表面の酸化バナジウム-タングステン膜を結晶化させたものを負極として使用した以外は実施例3と同様にして電池を作製した。

【0118】実施例3と実施例5で作製したリチウム二次電池のサイクル寿命を調べたところ、実施例3の評価結果(実施例5の値を1として規格化)は、1.7であった。したがって、サイクル寿命を延ばすためには、負極表面を被覆する薄膜は非晶質であることが好ましいことがわかった。

【0119】(比較例2)本例では、比較のために、負極表面に非晶質酸化タングステン膜を設けなかった点以外は実施例4と同様にして電池を作製した。

【0120】実施例4と比較例2で作製したリチウム二次電池のサイクル寿命を調べたところ、実施例4の評価結果(比較例2の値を1として規格化)は、4.8であった。したがって、サイクル寿命を大幅に延ばすために、負極表面に、スパッタリング法により作製した非晶質酸化タングステン膜で被覆することが効果的であることがわかった。

【0121】(比較例3)本例では、比較のために、負極表面に酸化コバルト膜を、酸化コバルト膜をターゲットとしてスパッタリングで設けた点以外は実施例4と同様にして電池を作製した。実施例4と比較例3で作製したリチウム二次電池のエネルギー密度とサイクル寿命を調べたところ、比較例3の値を1として規格化した実施例4の評価結果は、エネルギー密度が1.31、サイク

ル寿命が 1.4 であった。

【0122】また、実施例 1 と同様にして、上記酸化コバルト膜とリチウムとの起電力を測定したところ、3.0 ボルト以上あることがわかった。

【0123】したがって、負極表面をリチウムとの起電力が 1.0 ボルト以下酸化タングステン膜で被覆することで高エネルギーを保ち、サイクル寿命を延ばすことができることわかった。

【0124】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、電池性能低下の原因となる充電時のリチウムのデンドライト成長が抑制でき、リチウムの粒状析出が可能となるため、サイクル寿命の長いリチウム二次電池が得られる。また、リチウムの析出溶解反応を利用した二次電池の作製ができるので、高容量・高エネルギー密度の二次電池を作製することが可能になる。

【0125】また、金属酸化物を有する膜を非晶質にすることによって、充放電サイクルにおけるリチウムの挿入脱離によって生じる膨張収縮、すなわちストレスに対する強度を増加することができるため、よりサイクル寿命の長いリチウム二次電池が得られる。

【0126】更に本発明によれば、リチウムとの標準電極電位差又は起電力が 1.5 ボルト以下で、リチウムイオンが挿入脱離（インターカレートとデインターカレート）できる金属酸化物を含有する膜とすることで、サイクル寿命の長いリチウム二次電池が得られる。

【0127】また、本発明によれば、負極の表面上に非晶質の金属酸化物を容易に形成できるため低コスト化が図れるリチウム二次電池の負極の作製方法を提供することができる。

【0128】また、本発明によれば、負極の表面上に非晶質の金属酸化物を均一、又は実質的に均一に形成できるため、充放電特性の安定性が高く、長期信頼性のあるリチウム二次電池の負極の作製方法を提供することができる。

【0129】更に、金属酸化物を有する膜を有機高分子材料との複合膜とすることで、充放電サイクルでのリチウムの挿入脱離による膨張収縮時のストレスに対する強度をより増加することができるため、サイクル寿命の長いリチウム二次電池とすることができる。

【0130】また、上記有機高分子材料をフッ素樹脂とすることで、フッ素樹脂が有機溶剤及び酸アルカリに対する耐性が高く、電解液に溶解せず安定であり、はっ水性もあるため水分を吸着しにくいため、長期間の貯蔵後

も安定な性能を発揮するリチウム二次電池とすることができる。

【0131】また、上記有機高分子材料を無機金属元素含有高分子とすることで、無機金属元素含有高分子は、耐薬品性が高く、電解液に安定で、前記金属酸化物及び負極金属との密着性が高い無機金属元素含有高分子を利用して、充放電の繰り返しにも金属酸化物層の剥離が起きにくく、長期信頼性のあるリチウム二次電池とすることができる。

【0132】なお、金属酸化物を有する膜を形成する前にエッチング処理して表面を荒らすことで、負極表面に設けた金属酸化物膜の密着性を良好にし、剥離強度を増すことができるため、より長期信頼性のあるリチウム二次電池とすることができる。

【0133】更に、金属酸化物を有する膜の表面を有機高分子膜で被覆することで、より充放電サイクル寿命の長いリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の二次電池の構成の一例を説明するための概略的構成図である。

【図 2】本発明の二次電池の構成の一例を説明するための概略的構成図である。

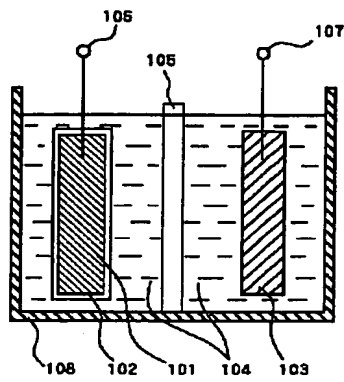
【図 3】単層式偏平型電池の概略的部分断面図である。

【図 4】スパイラル式円筒型電池の概略的部分断面図である。

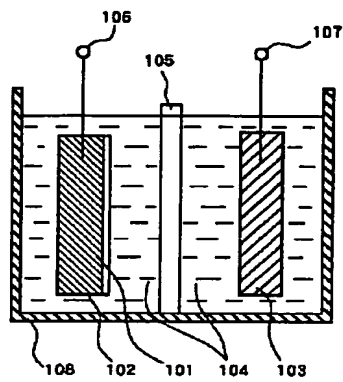
【符号の説明】

- 101、202、302 負極基体、
- 102 非晶質の金属酸化物を含有する皮膜、
- 103、208 正極、
- 104 電解質（電解液）、
- 105 セパレータ、
- 106 負極出入力端子、
- 107 正極出入力端子、
- 108 電池ハウジング、
- 200 負極集電体、
- 201 負極活物質、
- 203 正極活物質、
- 204 正極集電体、
- 205 負極端子（負極キャップ）、
- 206 正極缶、
- 207 電解液を保持したセパレータ、
- 209 金属酸化膜、
- 210 絶縁バックリング、
- 311 絶縁板。

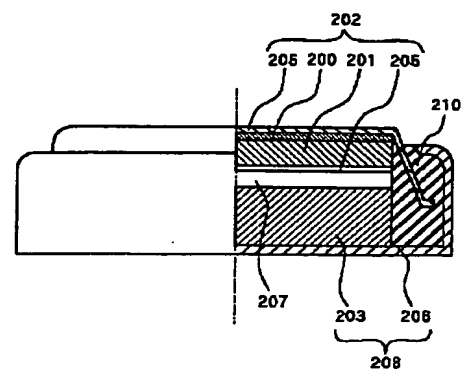
【図1】



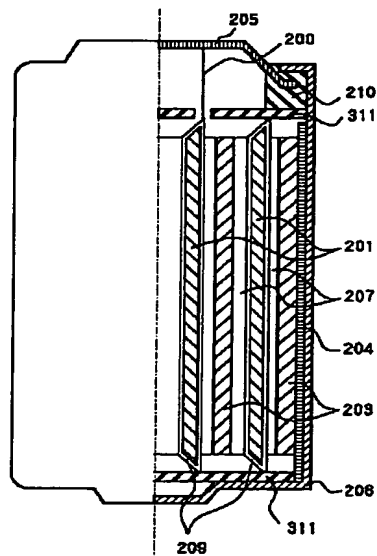
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 浅尾 昌也  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

This Page Blank (uspto)